**Journal of Water and Soil**
https://jsw.um.ac.ir



**Research Article**
**Vol. 36, No. 2, May-June 2022, p. 251-266**

# Kinetics and Thermodynamics of Phosphorus Adsorption onto a Clay Soil Influenced by Various Environmental Parameters

**B. Kamali[1], A. Sotoodehnia[2*], A. Mahdavi Mazdeh[3]**


| | |
|---|---|
| Received: 01-01-2022<br>Revised: 19-01-2022<br>Accepted: 18-04-2022<br>Available Online: 21-07-2022 | **How to cite this article:**<br>Kamali B., Sotoodehnia A., and Mahdavi Mazdeh A. 2022. Kinetics and Thermodynamics of Phosphorus Adsorption onto a Clay Soil Influenced by Various Environmental Parameters. Journal of Water and Soil 36(2): 251-266. (In Persian with English abstract)<br>**DOI:** 10.22067/JSW.2022.74179.1124 |



## Introduction

Phosphorus is an essential soil nutrient that plays key roles in plant growth and development. Limited availability of P is the main constraint for crop production in many soils. Long-term phosphate fertilizers application in agricultural areas to increase the physiological efficiency of crops can lead to a significant P accumulation. The process of P fixation or sorption includes precipitation and adsorption onto mineral and organic surfaces. Various factors such as clay content, organic matter, exchangeable Al, Fe, Ca content and pH soil affect P sorption capacity. In order to achieve the proper management of P fertilization, it is necessary to understand the mechanism of the sorption process and the contributing factors, as well as how to influence these factors. Qazvin plain is one of the most important agricultural plains in Iran, playing a pivotal role in maintaining national food security. Cultivating crops such as wheat, barley, alfalfa and corn in different areas of this plain is widespread. Therefore, high amounts of phosphate fertilizers are applied in this plain every year. In this study, the kinetic and equilibrium adsorption of P in a heavy textured agricultural soil sample in Qazvin plain were investigated under the influence of some different environmental parameters.

## Materials and Method

In order to conduct the kinetic adsorption experiment, one gram soil samples were placed in the shaker in contact with 25 ml of 0.01 M $CaCl_2$ solution containing 20 mg P $l^{-1}$. Time intervals were 0.17, 0.5, 1, 2, 4, 8, 16, 24, 48 and 72 hours. The effects of temperature (12, 25, 38 °C), salinity (0, 8.96, 17.02, 32.09, 46.25 dS $m^{-1}$), pH (2.5, 3.5, 5.36, 7.5, 9.5, 11.5) and the type of background solution (distilled water and 0.01 M $CaCl_2$ solution) were also investigated on P equilibrium adsorption. In the equilibrium batch experiments, the soil samples were placed in contact with the background solutions containing 0, 15, 20, 30, 50, 80 and 100 mg P $l^{-1}$ (ratio 1:25) for 24 hours. The concentration of P in the samples was determined by a spectrophotometer after passing through the filter. The amount of P adsorption to each soil sample was then calculated based on the concentrations. The experiments were carried out in the factorial and completely randomized designs with three replications for each treatment. Using CurveExpert 1.4 software, the Langmuir and Freundlich isotherms, as well as the pseudo-first-order, pseudo-second-order, the Elovich and Intra-particle diffusion models were fitted to the obtained laboratory data. Statistical analysis of experimental data was done based on the Tukey test at 5% level using Minitab software. The thermodynamics of P adsorption was also determined by examining parameters of the Gibbs free energy, enthalpy and entropy changes.

## Results and Discussion

According to the results, the highest amount of adsorption occurred in the first 8 hours of soil contact with P solution, and approximate time of achieving the equilibrium conditions was 24 to 48 hours. The process of P adsorption onto soil particles consisted of two fast and slow stages until the equilibrium was reached. The kinetic


1, 2 and 3- Ph.D. Graduate and Associate Professors of Water Science and Engineering Department, Faculty of Agriculture and Natural Resources, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran, respectively.
(*- Corresponding Author Email: a.sotoodehnia@eng.ikiu.ac.ir)

adsorption properties of the studied soil was best described by the Elovich equation ($r^2$=0.964). The Freundlich model showed better fit than the Langmuir equation to the equilibrium data. The effects of all four parameters of temperature, salinity, pH and background electrolyte solution on the P equilibrium adsorption were significant. By changing the temperature from 25 to 38 °C, $q_m$ (Langmuir coefficient) was 2.1 times. It was also 7.5 times under the conditions of using $CaCl_2$ solution instead of distilled water. Increasing pH caused an increase in adsorption rate and the highest amount of adsorption changes occurred in the pH varying between 5.36 and 7.5. However, the highest and lowest P adsorption percentage with the values of 45 and 37% were related to zero and 46.25 dS $m^{-1}$ salinity, respectively. The results also indicated that the sorption process was endothermic and spontaneous.

## Conclusion

Adjusting and controlling the studied parameters in the soil during the application of phosphate fertilizers can optimize P use efficiency and increase crop yield in the studied area. Based on the results of the present study, it is recommended to add sulfur, ammonium sulfate, ammonium nitrate fertilizers and organic compounds to the studied calcareous soil with high pH and low salinity. Application of this method can reduce soil pH, which leads to a decreased P sorption onto the soil particles and an enhanced P availability for plants. Adjusting the P fertilization time with the crop growth and uptake is also recommended due to the high adsorption of P onto the soil particles in a short period of time.

**Keywords:** Adsorption kinetics, Electrolyte solution, Phosphorus, Salinity, Thermodynamics

**نشریه آب و خاک**
https://jsw.um.ac.ir

**مقاله پژوهشی**
جلد ۳۶، شماره ۲، خرداد-تیر ۱۴۰۱، ص ۲۶۶-۲۵۱

# سینتیک و ترمودینامیک جذب فسفر در یک خاک رسی تحت تأثیر پارامترهای محیطی مختلف

**بهنوش کمالی[۱]- عباس ستوده نیا[۲]*- علی مهدوی مزده[۳]**

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۰/۱۱
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۱/۲۹

## چکیده

بررسی و پیش‌بینی فرآیند جذب فسفر در خاک نقش بسزایی در ارائه راهکارهای کاربردی برای کاهش تجمع فسفر مصرفی و افزایش قابلیت دسترسی آن برای محصولات کشت شده دارد. در این مطالعه، سینتیک جذب و همینطور اثرات دما در سه سطح (۱۲، ۲۵ و ۳۸ درجه سانتی‌گراد)، شوری در پنج سطح (۰، ۸/۹۶، ۱۷/۰۲، ۳۲/۰۹ و ۴۶/۲۵ دسی‌زیمنس بر متر)، pH در شش سطح (۲/۵، ۳/۵، ۵/۳۶، ۷/۵، ۹/۵ و ۱۱/۵) و نوع محلول زمینه حاوی فسفر (آب مقطر و محلول کلسیم کلرید ۰/۰۱ مولار) بر روی جذب تعادلی فسفر در یک خاک کشاورزی منطقه مهدی آباد دشت قزوین با استفاده از آزمایش رآکتوری مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که معادله الوویچ بالاترین همبستگی ($r^2$=۰/۹۶۴) را با داده‌های آزمایشگاهی سینتیک جذب داشت و بیش‌ترین میزان جذب در ۸ ساعت اول تماس خاک با محلول فسفر اتفاق افتاد. با تغییر دما از ۲۵ به ۳۸ درجه سانتی‌گراد حداکثر ظرفیت جذب ۲/۱ برابر و در شرایط استفاده از محلول الکترولیت کلسیم کلرید به جای آب مقطر حداکثر ظرفیت جذب ۷/۵ برابر بود. این عوامل از طریق تأثیرگذاری بر روی قدرت تبادل یونی منجر به تغییر مقدار جذب فسفر بر روی سطوح جاذب شده‌اند. کاهش شوری و افزایش pH نیز از طریق ایجاد تغییر در تعداد آنیون‌های موجود در محلول و نوسان در بار سطوح جاذب، افزایش معنی‌دار در مقدار جذب را موجب گردیده و بیشترین مقدار تغییرات در جذب، بین pH ۵/۳۶ تا ۷/۵ اتفاق افتاد. نتایج بررسی ترمودینامیک جذب نیز بیانگر گرماگیر و خود به خودی بودن فرآیند جذب بود.

**واژه‌های کلیدی:** ترمودینامیک، سینتیک جذب، شوری، فسفر و محلول الکترولیت

## مقدمه

فسفر در مقایسه با دیگر عناصرغذایی پرمصرف، دارای حداقل تحرک و قابلیت دسترسی برای گیاهان در اکثر خاک‌ها است؛ از این رو غالباً عامل اصلی و اولیه محدود کننده رشد گیاه به حساب می‌آید. به منظور افزایش عملکرد فیزیولوژیکی گیاه در مناطق کشاورزی هر ساله مقادیر بالایی از کودهای فسفاتی مصرف می‌شود که بیش‌تر فسفر اضافه شده به دلیل فرآیندهای جذب و تثبیت مورد استفاده گیاه قرار نمی‌گیرد (Hamdi *et al*., 2014; Safari Sinegani and Sedri, 2011). همچنین، تلفات فسفر تجمع یافته در پروفیل خاک از طریق رواناب، آبشویی یا فرسایش خاک می‌تواند منجر به فرآیند بهپروری[۴] و کاهش کیفیت آب‌های سطحی گردد (Ngatia *et al*., 2019; Tirado and Allsopp, 2012). برای درک دینامیک فسفر خاک و چگونگی چرخه آن در سیستم‌های زراعی؛ آشنایی با فرآیند جذب، مکانیسم‌های مربوط به آن و مدل های توصیف کننده این فرآیند (ایزوترم‌های جذب) ضروری به نظر می‌رسد (Hamdi *et al*., 2014; Maguire *et al*., 2001).

ولدی و هایلی (Wolde and Haile, 2015) در مطالعه‌ای حداکثر ظرفیت جذب را برای چند نمونه‌ی خاک جنوب اتیوپی با بافت‌های لومی، لوم رسی و لوم سیلتی در محدوده‌ی ۵۶۰ تا ۸۳۳ میلی گرم فسفر در کیلوگرم خاک گزارش کردند و آلومینوم قابل تبادل و آهن قابل استخراج را دو عامل اصلی مسبب ظرفیت جذب بالا در این خاک‌ها برشمردند. فینک و همکاران (Fink *et al*., 2016) و ظفر و همکاران (Zafar *et al*., 2016) در مطالعاتی جداگانه بر روی

---

۱، ۲ و ۳- به ترتیب دانش آموخته دکتری و دانشیاران گروه علوم و مهندسی آب، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران
(* نویسنده مسئول: Email: a.sotoodehnia@eng.ikiu.ac.ir)

DOI: 10.22067/JSW.2022.74179.1124

4- Eutrophication

خاک‌های نیمه‌گرمسیری جنوب برزیل به نقش عملیات کشاورزی و روش مدیریت خاک بر جذب فسفر به دنبال تأثیر پذیری خصوصیات فیزیکی خاک از این عوامل اشاره نمودند. ژانگ و هوانگ (Zhang and Huang, 2011) در مطالعه‌ای اعلام کردند که با افزایش دما و کاهش شوری، مقدار جذب فسفر در رسوبات شبه جزیره فلوریدا افزایش یافته و تأثیر این عوامل به مقدار فسفر قابل تبادل در رسوب وابسته بود. بای و همکاران (Bai *et al.*, 2017) گزارش نمودند که در سه نوع خاک باتلاقی چین، افزایش pH و دما در محدوده‌های پایین (pH کمتر از ۵/۵، ۶/۲، ۵/۲ و دمای کمتر از ۳۶/۸، ۱۹/۴ و ۵۸/۶ درجه سانتی گراد)، افزایش در مقدار جذب فسفر را به دنبال دارند؛ در حالیکه مقادیر بیش از حدود آستانه ذکر شده در بالا در این پارامترها منجر به کاهش جذب در خاک‌های مورد بررسی می گردد. رگان و اندرسون (Regan and Andersen, 2013) به منظور بررسی سینتیک جذب در خاک های لومی، لوم سیلتی و رس سیلتی برداشت شده از مناطقی در ایالت آیووای آمریکا، اثر بازه‌های زمانی یک تا ۲۸ روز تماس خاک با محلول فسفر بر جذب را مورد بررسی قرار دادند. نتایج مطالعه‌ی آن‌ها نشان داد که زمان تماس نسبتاً کوتاهی (۱، ۵ و ۱۰ روز) برای جذب فسفر به وسیله خاک نیاز است. سانتوس و همکاران (Santos *et al.*, 2011)، حمدی و همکاران (Hamdi *et al.*, 2014)، ماگویر و همکاران (Maguire *et al.*, 2001) و چونگ و ونکیتاچالام (Cheung and Venkitachalam, 2006) نیز بر بیشتر بودن سرعت جذب فسفر در مرحله اول تماس با خاک و ادامه‌دار بودن این فرآیند در مدت زمان نسبتاً طولانی اشاره داشتند. صفری سینجانی و صدری (Safari Sinegani and Sedri, 2011) در مطالعه‌ای اثرات دما و فعالیت میکروبی را بر سینتیک جذب و قابلیت دسترسی فسفر در دو نوع نمونه خاک سطحی از استان‌های گیلان (pH بین ۵/۹ تا ۶/۸) و همدان (pH بین ۷/۸ تا ۸) مورد ارزیابی قرار داده و جذب بیش‌تر فسفر توسط خاک‌های منطقه معتدل در مقایسه با خاک‌های منطقه نیمه خشک را گزارش نمودند. معاضد و همکاران (Moazed *et al.*, 2010) در آزمایشی که طی دو فصل زراعی و به منظور ارزیابی خصوصیات مرتبط با جذب فسفر در چندین نمونه خاک اسیدی واقع در شهر امیدیه صورت گرفت، کربن آلی، pH خاک و مقادیر کلسیم و آلومینیوم قابل تبادل را عوامل مؤثر بر تفاوت مقادیر فسفر جذب شده در خاک‌های مختلف اعلام نمودند.

دشت قزوین از مهم‌ترین دشت‌های کشاورزی ایران به شمار می‌رود و کشت انواع محصولات زراعی از قبیل گندم، جو، یونجه و ذرت و به تبع آن مصرف کودهای فسفر در این دشت به طور گسترده صورت می گیرد. هدف از این مطالعه، ارزیابی سینتیک جذب و همینطور اثر پارامترهای محیطی مختلف بر جذب تعادلی فسفر در یک نمونه خاک کشاورزی منطقه مهدی‌آباد واقع در دشت قزوین بود.

## مواد و روش‌ها

### مشخصات منطقه مورد مطالعه

در این تحقیق به منظور انجام مطالعات جذب فسفر، یک نمونه خاک رسی از یک منطقه کشاورزی با طول و عرض جغرافیایی ″۳۶° ′۵۲ ۴۹ و ″۱۱ ′۰۹ °۳۶ در روستای مهدی‌آباد واقع در شمال دشت قزوین برداشت شد. مطابق با آمار اداره تحقیقات هواشناسی استان قزوین در سال ۱۳۹۵، اقلیم منطقه مورد مطالعه از نوع نیمه خشک سرد و متوسط دما و میانگین بارش سالانه به ترتیب ۱۴-۱۲ درجه سانتی‌گراد و ۳۳۰-۲۷۰ میلی‌متر می‌باشد. در اواخر بهار سال ۱۳۹۷، نمونه های خاک از سه نقطه مجزا در محدوده مورد نظر و از عمق ۰ تا ۳۰ سانتی‌متری برداشت شد و پس از مخلوط شدن با هم و خشک شدن در معرض هوا، آزمایش‌های مربوط به خاک و جذب فسفر روی آن صورت گرفت. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نمونه‌ی خاک مورد مطالعه در جدول ۱ آورده شده است. تعیین بافت خاک با استفاده از آزمایش دانه بندی و هیدرومتری (Gee and Bauder, 1986) و اندازه گیری pH در گل اشباع و EC در عصاره گل اشباع خاک مربوطه با استفاده از pH متر و EC متر صورت گرفت (Rhoades, 1996; Thomas, 1996). آهن قابل دسترس توسط محلول DTPA استخراج شده و اندازه‌گیری غلظت آن به وسیله دستگاه جذب اتمی صورت گرفت (Lindsay and Norvvell, 1978). غلظت کلسیم قابل تبادل در خاک براساس درصد کربنات کلسیم خاک و به روش تیتراسیون (Loeppert and Suarez, 1996) و درصد ماده آلی خاک (کربن آلی) به روش اکسیداسیون تر والکی بلک تعیین شدند (Walkley and Black, 1934). اندازه‌گیری فسفر کل نیز براساس روش هضم با اسید نیتریک و اسید پرکلریک و با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر صورت گرفت (Murphy and Riley, 1962; Sparks, 1996).

### آزمایش سینتیک جذب فسفر

به منظور بررسی سینتیک جذب، مقدار فسفر جذب شده پس از ۰/۱۷، ۰/۵، ۱، ۲، ۴، ۸، ۱۶، ۲۴، ۴۸ و ۷۲ ساعت تماس فسفر محلول با نمونه خاک اندازه گیری شد. در این راستا، یک گرم خاک خشک و عبور داده شده از الک ۲ میلی متر از نمونه مورد نظر وزن شد و به ظرف ۶۰ میلی‌لیتری منتقل شد. محلول ۰/۰۱ مولار کلسیم کلرید ($CaCl_2$) حاوی غلظت فسفر ۲۰ میلی گرم در لیتر از منبع منو فسفات پتاسیم ($KH_2PO_4$) پایه تهیه شده و مقدار ۲۵ میلی‌لیتر از آن به منظور ایجاد نسبت ۱:۲۵ خاک به محلول به هریک از نمونه های خاک اضافه گردید.

جدول ۱- مشخصات فیزیکی و شیمیایی نمونه خاک مورد مطالعه

Table 1- Physicochemical characteristics of the studied soil sample

| رس Clay (%) | سیلت Silt (%) | شن Sand (%) | آهن فراهم Fe (mg kg$^{-1}$) | کلسیم تبادلی Ca (mg kg$^{-1}$) | فسفر کل P (mg kg$^{-1}$) | ماده آلی Organic matter (%) | کربنات کلسیم $CaCO_3$ (%) | pH | EC (dS m$^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 41 | 27 | 32 | 8 | 36.7 | 871 | 0.83 | 12.56 | 8.22 | 0.66 |

ســـه قطره کلروفرم نیز برای جلوگیری از فعـالیـت میکروبی بـه هریک از ظرف‌های حاوی نمونه خاک و محلول افزوده شد. نمونه‌های سـوسـپانسیون خاک در بازه‌های زمانی اشاره شده در دستگاه شیکر با سـرعت ۲۵۰ دور در دقیقه و در دمای ۲۵ درجه سـانتی‌گراد قرار داده شـده و پس از خارج سـازی از دسـتگاه شـیکر به مدت ۱۰ دقیقه در دستگاه سانتریفیوژ با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه قرار گرفتند و سپس از فیلتر ۰/۴۵ میکرون عبور داده شـدند. اندازه‌گیری غلظت فسـفر در این محلول‌های شفاف به روش وانادو مولیبدات و با استفاده از دستگاه اسـپکتروفتومتر در طول موج ۴۷۰ نانومتر صـورت گرفت. از تفاضـل مقادیر اولیه غلظت و غلظت ثانویه پس از مدت زمان مشـخص (mg l$^{-1}$)، مقادیر فسـفر جذب شـده به نمونه خاک (mg g$^{-1}$) در هریک از نمونه‌های مورد مطالعه تعیین گردید (Pierzynski, 2000).

معادلات شـبه مرتبه اول، شـبه مرتبه دوم، الوویچ و نفوذ درون ذره‌ای که از متداول‌ترین مدل‌های توصـیف کننده سـینتیک جذب فسـفر در خاک هسـتند، با استفاده از نرم‌افزار CurveExpert ۱/۴ بر داده های آزمایشـگاهی جذب منطبق شدند. ضرایب جذب (پارامترهای ثابت) و دقت این معادلات در برآورد سـینتیک جذب فسـفر در خاک مورد نظر ارزیابی و مقایسه شدند. این معادلات به ترتیب در روابط ۱، ۲، ۳ و ۴ نمایش داده شده‌اند.

$$q_t = q_e[1 - exp(-k_1 t)] \quad (۱)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1+q_e k_2 t} \quad (۲)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta}\ln(1 + \alpha\beta t) \quad (۳)$$

$$q_t = k_p t^{1/2} + c \quad (۴)$$

در این معادلات، $q_t$ مقدار فسـفر جذب شده در زمان t (mg g$^{-1}$)، $q_e$ مقدار فسفر جذب شده در حالت تعادل (mg g$^{-1}$)، $k_1$ ثابت سینتیک مرتبه اول (min$^{-1}$)، $k_2$ ثابت سـینتیک مرتبه دوم (g mg$^{-1}$ min$^{-1}$)، α ثابت سـرعت جذب اولیه الوویچ (mg g$^{-1}$ min$^{-1}$)، β ثابت جذب (g mg$^{-1}$)، $k_p$ ثابت سـرعت نفوذ درون ذره‌ای (mg g$^{-1}$ min$^{-1/2}$) و c ثـابـت نفوذ درون ذره‌ای (mg g$^{-1}$) اسـت (Lopez-Luna *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2015).

**بررسـی اثر دمـا، شـوری، pH و نوع محلول زمینه حاوی فسفر بر جذب تعادلی فسفر در خاک**

اثر دما (۱۲، ۲۵ و ۳۸ درجه سانتی‌گراد)، شوری (۰، ۸/۹۶، ۱۷/۰۲، ۳۲/۰۹ و ۴۶/۲۵ دسـی‌زیمنس بر متر)، pH (۲/۵، ۳/۵، ۵/۳۶، ۷/۵، ۹/۵ و ۱۱/۵) و نوع محلول الکترولیت زمینه حاوی فسفر (آب مقطر و محلول کلسـیم کلرید ۰/۰۱ مولار) بر جذب تعادلی فسفر بررسی شد. در آزمایش بررسـی اثر دما، محلول ۰/۰۱ مولار کلسـیم کلرید حاوی غلظت‌های ۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۵۰، ۸۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر فسـفر و در آزمـایش های مربوط به شـوری و pH، محلول حاوی غلظت ۲۰ میلی‌گرم در لیتر فسـفر با نسـبت ۱:۲۵ (نسـبت خاک به محلول) به نمونه‌های خاک اضـافه شـدند. شـوری‌های مختلف با اضـافه کردن مقـادیر متفـاوتی از NaCl و pH های مورد نظر نیز با افزودن مقادیر لازم از HCl و NaOH به محلول زمینه ایجاد شدند (در نمونه محلول با pH برابر ۵/۳۶ هیچ گونه اسـید یا باز به محلول اولیه اضـافه نشد). در آزمایش بررسـی اثر نوع محلول الکترولیت نیز نمونه های خاک در تماس با دو نوع محلول زمینه حاوی غلظت های فسـفر مشـابه با آزمایش دما قرار گرفتند. با توجه به نتایج آزمایش سـینتیک در بخش قبلی در رابطه با زمان حدودی دسـتیابی به تعادل، نمونه ها به مدت ۲۴ ساعت در دستگاه شیکر با سرعت ۲۵۰ دور در دقیقه قرار گرفته و غلظت نمونه‌های عبوری از فیلتر صـافی در دسـتگاه اسـپکتروفتومتر قرائت شـدند. آزمایش‌های جذب مرتبط با بررسی اثر شوری و pH در قالب طرح کاملاً تصـادفی صـورت گرفت. این در حالی اسـت که در آزمـایش هـای جـذب مربوط بـه اثر دمـا و نوع محلول زمینه از طرح فاکتوریل (دو عاملی) استفاده شد تا اثر عامل غلظت فسفر نیز بر روی مقادیر جذب در نظر گرفته شود. در تمامی آزمایش‌های جذب برای هر تیمار سه تکرار در نظر گرفته شد.

با استفاده از نرم‌افزار CurveExpert ۱/۴ دو ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ بر داده‌های آزمایشگاهی بدست آمده انطباق داده شد و ضرایب جذب در این معادلات و اثر دما و نوع محلول الکترولیت بر روی این ضرایب مطالعه گردید. ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ به ترتیب در معادلات ۵ و ۶ نمایش داده شده‌اند.

$$q_e = \frac{q_m k_l c_e}{1+k_l c_e} \quad (۵)$$

$$q_e = k_f c_e^n \quad (۶)$$

در این معادلات، $q_e$ مقدار فسـفر جذب شـده در واحد وزن خاک (mg g$^{-1}$)، $c_e$ غلظت فسـفر در محلول تعادلی (mg l$^{-1}$)، $q_m$ ظرفیت

جذب ماکزیمم ($mg\ g^{-1}$)، $k_l$ و $k_f$ ثابت جذب لانگمویر و فروندلیچ ( $l\ g^{-1}$) و n ضـریب وابسـته به انرژی جذب فسفر (توان فروندلیچ) است (Moazed *et al.*, 2010).

## بررسی ترمودینامیک جذب فسفر

در این بخش از مطالعه، پارامترهای ترمودینامیکی شامل تغییرات انرژی آزاد گیبس ($\Delta G°$)، آنتالپی ($\Delta H°$) و آنتروپی ($\Delta S°$) با استفاده از روابط ۷، ۸ و ۹ محاسـبه شـدند. $K_d$ ثابت تعادل جذب بر حسـب میلی‌لیتر بر گرم است که از معادله ۷ بدست می‌آید. با رسم نمودار $\ln K_d$ در برابر 1/T مقـادیر شـیـب و عرض از مبدأ معادله خط مربوطه اسـتخراج شـده و مطابق با معادله ۸، تغییرات آنتالپی و آنتروپی تعیین می‌گردد. در این معـادله R ثابت جهانی گازها با مقدار ۸/۳۱۴ ژول بر مول بر درجه کلوین اسـت. تغییرات انرژی آزاد گیبس نیز با استفاده از معادله ۹ برای دماهای مختلف محاسـبه می گردد (Sarathi Guru and Dash, 2012).

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (۷)$$

$$\ln(K_d) = \frac{\Delta S°}{R} - \frac{\Delta H°}{RT} \quad (۸)$$

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad (۹)$$

## تحلیل آماری

تجزیه و تحلیل آماری داده‌های بدست آمده از آزمایش‌های جذب شـامل تجزیه واریانس و مقایسـه میانگین مقادیر جذب فسـفر تحت تأثیر سـطوح مختلف شـوری، pH، دما و محلول زمینه با اسـتفاده از نرم‌افزار آماری Minitab و بر اساس آزمون توکی در سطح احتمال ۵ درصد انجام شد. برای تعیین بهترین معادلات منطبق بر جذب تعادلی و سـینتیک از ضـریب تعیین ($r^2$) و خطای معیار برآورد (s) اسـتفاده گردید که به ترتیب در معادلات ۱۰ و ۱۱ نمایش داده شده‌اند.

$$r^2 = \left(\frac{n\sum xy - \sum x \sum y}{\sqrt{[n\sum x^2 - (\sum x)^2][n\sum y^2 - (\sum y)^2]}}\right)^2 \quad (۱۰)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum(y-x)^2}{n-2}} \quad (۱۱)$$

در اینجا، n تعداد مشاهدات و x و y مقادیر مشاهداتی و پیش‌بینی شده می‌باشند (Mirzaghaderi *et al.*, 2010).

# نتایج و بحث

## سینتیک جذب فسفر

نتایج مربوط به ضرایب جذب، ضرایب تعیین و خطای معیار برآورد حاصـل از انطباق مدل های سـینتیک شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، نفوذ درون ذره‌ای و الوویچ بر داده‌های آزمایشگاهی در جدول ۲ آورده شده است. همانطور که مشاهده می شود، معادلات الوویچ ($r^2$=۰/۹۶۴) و نفوذ درون ذره‌ای ($r^2$=۰/۸۸۴) به ترتیب بالاترین همبسـتگی را با داده های سـینتیک جذب داشـتند و ضرایب تعیین در این معادلات در سـطح ۱ درصـد معنی دار بودند. این در حالی اسـت که مدل سینتیک شـبه مرتبه اول و پس از آن مدل شـبه مرتبه دوم کمترین دقت را در پیش بینی سـینتیک جذب فسـفر در خاک مورد مطالعه داشـتند. در مطالعه‌ای بر روی سـینتیک جذب فسـفر در چند نمونه خاک قلیایی با بافت رسی و لوم شنی، مقادیر ضرایب تعیین برای معادلات شبه مرتبه اول، شـبه مرتبه دوم و الوویچ به ترتیب ۰/۹۶-۰/۶۸، ۰/۹۹-۰/۹۱ و ۰/۹۴-۰/۸۴ گزارش شدند (Hamdi *et al.*, 2014). در تحقیقی دیگر، مدل سـینتیک شبه مرتبه دوم در توصیف جذب فسفر در خاک‌هایی با درصـدهای مختلف عناصـر آهن، آلومینیوم و کلسیم مناسب تشخیص داده شـد (Zhang *et al.*, 2015). همچنین، نتایج آزمایشـی در این زمینه حاکی از همبسـتگی بالای معادله کو و لوتس با خصـوصـیات مرتبط با سـینتیک جذب فسـفر در چندین نمونه خاک با خصـوصیات متفاوت فیزیکی و شـیمیایی بود (Santos *et al.*, 2011). مقایسـه نتایج به دست آمده از تحقیقات مختلف نشان می‌دهد که مناسب‌ترین و دقیق‌ترین مدل در توصـیف سـینتیک جذب فسـفر در هر مطالعه براسـاس ترکیبی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک تأثیرگذار بر فرآیند جذب از جمله EC، pH، درصـد کلسیم، آهن، آلومینیوم و بافت خاک تعیین می‌گردد.

**جدول ۲- پارامترهای ثابت معادلات سینتیک جذب فسفر در خاک مورد مطالعه**

**Table 2- Constant parameters of adsorption kinetic equations of P in studied soil**

| شبه مرتبه اول (Pseudo-first-oredr) | | | | شبه مرتبه دوم (Pseudo-second-oredr) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $q_e$ | $k_1$ | $r^2$ | s | $q_e$ | $k_2$ | $r^2$ | s |
| 0.216 | 0.144 | 0.236NS | 0.028 | 0.225 | 0.854 | 0.539* | 0.022 |
| **نفوذ درون ذره‌ای (Intra-particle diffusion)** | | | | **الوویچ (Elovich)** | | | |
| c | $k_p$ | $r^2$ | s | $\beta$ | $\alpha$ | $r^2$ | s |
| 0.177 | 0.001 | 0.884** | 0.011 | 67.830 | 80.398 | 0.964** | 0.006 |

NS، *، **: به ترتیب نشان‌دهنده‌ی عدم معنی‌داری و معنی‌داری در سطح احتمال ۵ درصد و ۱ درصد

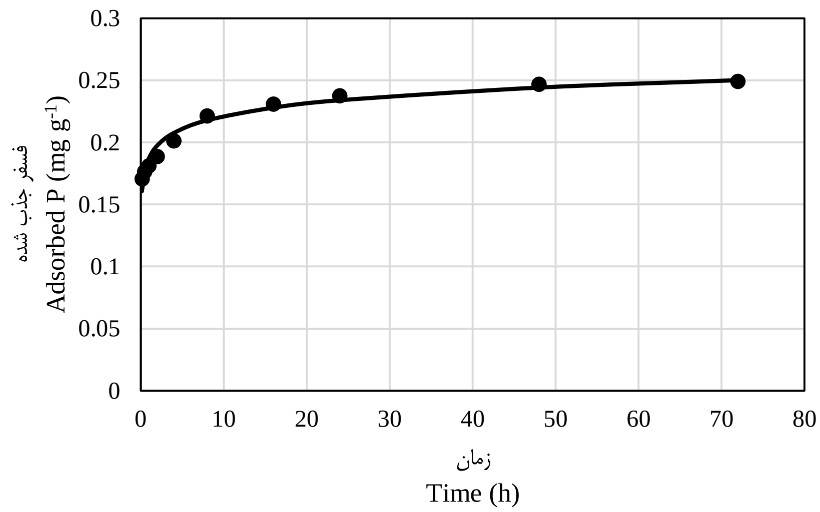
NS, *, **: indicate non-significant, significant at 5% and 1% probability levels, respectively

معادله الوویچ با بالاترین ضریب تعیین در این مطالعه، در توصیف فرآیندهای جذب شیمیایی و در سیستم‌هایی با سطوح جاذب ناهمگن مناسب تشخیص داده شده است. پارامتر α ثابت مربوط به سرعت جذب اولیه و بیانگر نرخ جذب شیمیایی است. در حالیکه پارامتر β به وسعت پوشش سطحی و انرژی فعال سازی جذب شیمیایی وابسته است و در جاذب هایی با توزیع ناهمگن مکان های جذب، انرژی فعال‌سازی در سطح جاذب متفاوت است (Lopez-Luna *et al.*, 2019).

برازش مدل سینتیک الوویچ بر داده‌های آزمایشگاهی سینتیک جذب در شکل ۱ نمایش داده شده است. مطابق با نتایج این مطالعه، حدود ۶۸ درصد از کل مقدار جذب فسفر مربوط به ۱۰ دقیقه اول تماس فسفر با خاک بود. همچنین، بیشترین تغییرات در مقدار فسفر جذب شده در ۸ ساعت اول تماس خاک با فسفر محلول اتفاق افتاد (حدود ۸۸ درصد کل مقدار جذب فسفر)، پس از آن سرعت جذب فسفر کاهش یافت و در مدت زمان تقریبی ۲۴ تا ۴۸ ساعت به تعادل رسید. بنابراین در این شکل، دو مرحله ای بودن سینتیک جذب فسفر (سریع و کند) تا زمان دستیابی به تعادل قابل مشاهده است. بر همین اساس، زمان تماس خاک با محلول حاوی فسفر در آزمایشات تعادلی بررسی اثر پارامترهای مختلف بر جذب فسفر ۲۴ ساعت در نظر گرفته شد. به طور کلی، نفوذ فسفر به منافذ خاک و اشباع شدن سطوح جاذب با فسفر به عنوان عوامل مؤثر در کاهش مقدار جذب فسفر با گذر زمان گزارش شده‌اند (Cheung and Venkitachalam, 2006). طی مطالعه ای نشان داده شد که در برخی از نمونه های خاک در تماس با محلول فسفر، جذب حدود ۷۵ درصدی از فسفر محلول با گذشت ۴۵ دقیقه رخ داد؛ در حالیکه در تعدادی دیگر از نمونه ها این زمان تا ۱۰۲۰ دقیقه نیز به طول انجامید (Santos *et al.*, 2011). در برخی از مطالعاتی دیگر نیز مدت زمان لازم برای دستیابی به تعادل در مقدار جذب فسفر در خاک‌هایی با بافت‌های مختلف از جمله رسی، رس سیلتی و لوم سیلتی، ۲۴ تا ۴۸ ساعت گزارش شده است (Hamdi *et al.*, 2014; Regan and Andersen, 2013).

## اثر شوری بر جذب فسفر

نتایج تجزیه واریانس داده های جذب بیانگر معنی دار بودن اثر شوری در سطح ۵ درصد بر مقدار جذب فسفر در خاک بود. تغییرات درصد جذب فسفر در برابر شوری های مورد مطالعه و نتایج مربوط به مقایسه میانگین‌ها در شکل ۲ آورده شده است. در شوری صفر، بالاترین درصد جذب فسفر با مقدار ۴۵ درصد مشاهده شد و پایین ترین درصد جذب نیز مربوط به شوری ۴۶/۲۵ دسی‌زیمنس بر متر با مقدار ۳۷ درصد بود. همچنین، نتایج مربوط به مقایسه میانگین نشان داد که بیش ترین تغییرات کاهشی فسفر جذب شده تا شوری ۱۷/۰۲ دسی‌زیمنس بر متر اتفاق افتاد و پس از آن تغییر معنی‌داری در مقدار جذب فسفر با افزایش شوری رخ نداد. رقابت یون های کلرید ($Cl^{-1}$) در محلول حاوی نمک با یون‌های فسفات بر سر مکان‌های جاذب روی ذرات خاک می تواند دلیل اصلی کاهش مقدار جذب فسفر به دنبال افزایش شوری باشد.



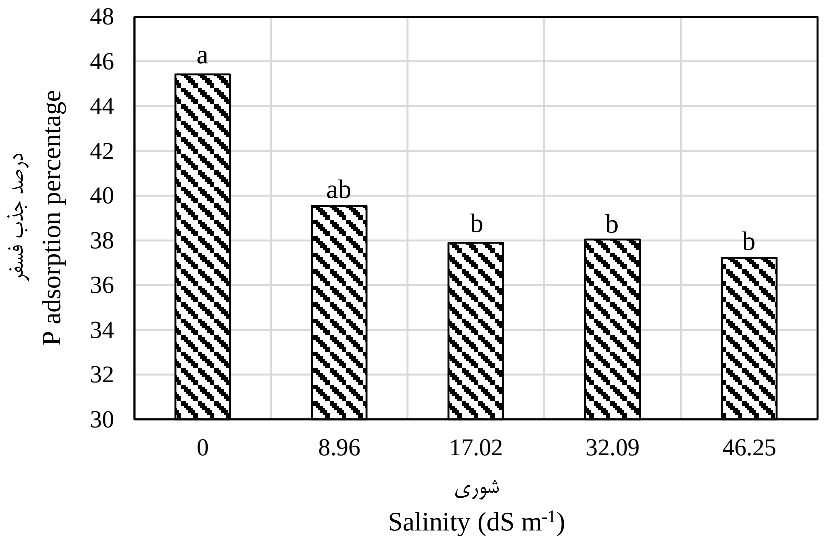

**شکل ۱- برازش معادله الوویچ بر داده‌های آزمایشگاهی سینتیک جذب (محلول زمینه: کلسیم کلرید ۰/۰۱ مولار؛ غلظت فسفر: ۲۰ میلی‌گرم در لیتر؛ pH: ۵/۳۶؛ دما: ۲۵ درجه سانتی‌گراد؛ نسبت خاک به محلول: ۱ به ۲۵)**

**Figure 1- Fitting the Elovich equation to experimental data of adsorption kinetics (background solution: 0.01 M $CaCl_2$; P concentration: 20 mg $l^{-1}$; pH: 5.36; temperature: 25°C; soil/solution ratio: 1/25)**

همچنین، در برخی مطالعات گزارش شده است که افزایش شوری منجر به کاهش بار مثبت هیدروکسیدهای فلزی شده و از این طریق مانع جذب می‌گردد (Bruland and DeMent, 2009). در مطالعه‌ای گزارش شد که با نصف شدن مقدار شوری، مقدار فسفات جذب شده تقریباً ۱/۵ برابر شده است (Zhang and Huang, 2011). در آزمایشی دیگر مشاهده شد که جذب فسفر بر رسوبات در مقادیر پایین شوری افزایش یافت؛ در حالیکه با افزایش شوری (مقادیر بالای ۵ گرم در لیتر) جذب فسفر کاهش پیدا کرد (Liu *et al*., 2002). در مطالعه‌ای بر روی دو نمونه خاک، به دنبال افزایش شوری کاهش تدریجی در جذب فسفر مشاهده گردید؛ در حالی‌که در نمونه ای دیگر بیش‌ترین مقدار جذب فسفر در شوری ۳۰ گرم در لیتر و در شوری‌های کمتر و بیش‌تر جذب کمتری گزارش شد (Bai *et al*., 2017).

## اثر pH بر جذب فسفر

تجزیه واریانس داده های مربوط به جذب فسفر در pH های مختلف بیانگر اثر معنی دار pH در سطح ۱ درصد بر مقدار جذب فسفر در نمونه‌ی خاک بود. درصد جذب فسفر در pH های مختلف مورد مطالعه و همینطور نتایج مربوط به مقایسه میانگین‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به شکل، کم‌ترین مقدار جذب فسفر با متوسط ۴۵ درصد مربوط به pH ۲/۵ تا ۵/۳۶ بود و با افزایش pH جذب فسفر در نمونه‌ی خاک افزایش یافت؛ به طوریکه بیشترین مقدار جذب مربوط به pH ۷/۵ تا ۱۱/۵ با متوسط ۸۴ درصد بود. همچنین، بیش ترین مقدار تغییرات در جذب (افزایش ۸۲ درصدی) بین pH ۵/۳۶ و۷/۵ اتفاق افتاد و در pH کمتر از ۵/۳۶ و بیش از ۷/۵ تغییرات در مقدار جذب فسفر نسبتاً پایین بود. نتایج مطالعه‌ای نشان داد که افزایش pH (مقادیر بالاتر از ۶) کاهش ثابت تعادلی جذب و ظرفیت جذب فسفر را به دنبال داشته است (Huang *et al*., 2016). در آزمایشی دیگر، حداقل جذب فسفر در رسوبات مورد مطالعه مربوط به pH بین ۷ و ۸ بود و با افزایش اسیدیته (pH<۷) و قلیائیت (pH>۸) جذب فسفر به تدریج افزایش یافت (Hou *et al*., 2003). به طور کلی، نوسان در pH از طریق ایجاد تغییر در خصوصیات مرتبط با بار سطوح، منجر به تغییر در رسوب و جذب ذرات می‌گردد (Illés and Tombácz, 2006). مطابق با نتایج مطالعات، در مقادیر پایین pH، پروتونه شدن گروههای هیدروکسیل بر روی ذرات جاذب به دلیل حضور یون هیدروژن ($H^+$) در محلول رخ می‌دهد.




**شکل ۲- اثر سطوح مختلف شوری بر درصد جذب فسفر در نمونه خاک مورد مطالعه (محلول زمینه: کلسیم کلرید ۰/۰۱ مولار؛ غلظت فسفر: ۲۰ میلی‌گرم در لیتر؛ pH: ۵/۳۶؛ EC ها: ۰، ۸/۹۶، ۱۷/۰۲، ۳۲/۰۹، ۴۶/۲۵ دسی‌زیمنس بر متر؛ دما: ۲۵ درجه سانتی‌گراد؛ نسبت خاک به محلول: ۱ به ۲۵)**

**Figure 2- Effect of different levels of salinity on P adsorption percentage in the studied soil sample (background solution: 0.01 M $CaCl_2$; P concentration: 20 mg $l^{-1}$; pH: 5.36; ECs: 0, 8.96, 17.02, 32.09, 46.25 dS $m^{-1}$; temperature: 25°C; soil/solution ratio: 1/25)**

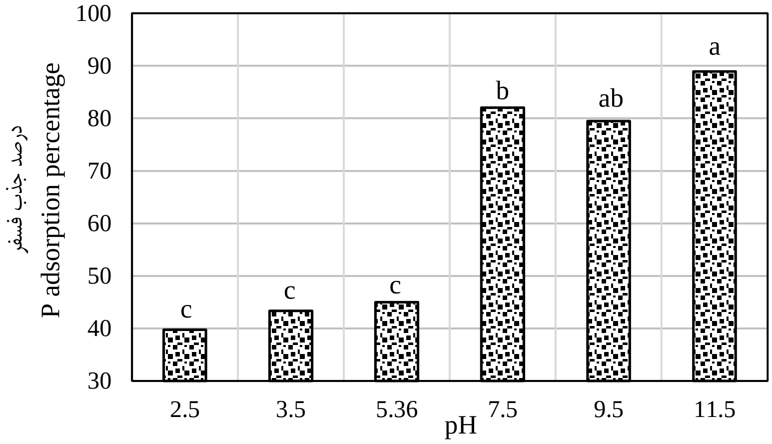
حروف متفاوت معنی‌داری و حروف مشابه عدم معنی‌داری در سطح ۵ درصد را نشان می‌دهند

Different letters and similar letters indicate significant and non- significant at 5% level

از این رو، واکنش تبادل یونی و جذب الکتروستاتیک بین گروه هیدروکسیل سطحی با بار مثبت و آنیون فسفات در محدوده پایین pH صورت می گیرد. این در حالی است که در pH قلیایی که واکنش های تبادل یونی غیر فعال هستند، تعامل اسید- پایه لوئیس و واکنش های گیرنده و پذیرنده الکترون بین اکسیدهای فلزی بر روی سطوح جاذب و آنیون‌های فسفات، نقش اصلی را در فرآیند جذب بازی می کنند (Li *et al*., 2015). به علاوه، در محلول های قلیایی با مقادیر بالای pH، کلسیم به عنوان کاتیون غالب با فسفات واکنش داده و ترکیبات نامحلول فسفات کلسیم را تشکیل می‌دهد. همین امر می‌تواند موجب افزایش رسوب و جذب سطحی فسفات بر روی ذرات خاک در pH های بالا گردد (Cerozi and Fitzsimmos, 2016).

### اثر نوع محلول الکترولیت زمینه بر جذب فسفر

تجزیه واریانس داده های جذب فسفر تحت تأثیر تیمارهای نوع محلول زمینه حاوی فسفر و غلظت اولیه به طور همزمان صورت گرفت و نتایج نشان داد که اثر هریک از دو عامل بر روی مقدار فسفر جذب شده در سطح ۱ درصد و اثر متقابل آن ها در سطح ۵ درصد معنی دار بود. همچنین، مطابق با نتایج تجزیه واریانس داده های جذب تحت تأثیر دو نوع محلول زمینه برای هریک از غلظت های مورد مطالعه، اثر نوع محلول زمینه بر جذب فسفر برای غلظت های اولیه ۱۵، ۲۰ و ۱۰۰ میلی گرم در لیتر در سطح ۱ درصد و در سایر غلظت‌های اولیه مورد بررسی در سطح ۵ درصد معنی‌دار شد. نتایج مربوط به مقایسه میانگین مقادیر جذب فسفر برای دو نوع محلول زمینه و در غلظت‌های اولیه مختلف در شکل ۴ آورده شده است. مقادیر فسفر جذب شده در غلظت های اولیه مختلف نشان می دهد که مقدار جذب در محلول زمینه کلسیم کلرید حاوی فسفر، حدود ۳ تا ۶ برابر مقدار جذب در آب مقطر حاوی فسفر بوده است. همینطور اینگونه به نظر می رسد که با افزایش غلظت اولیه فسفر در محلول زمینه، اختلاف بین مقادیر فسفر جذب شده در دو حالت مورد آزمایش بیش‌تر بوده است. اثر متقابل معنی دار بین نوع محلول زمینه و غلظت اولیه بر روی جذب فسفر توسط ذرات خاک نیز حاکی از تشدید اثر حضور کلسیم کلرید در محلول زمینه بر مقدار افزایش جذب فسفر به دنبال افزایش غلظت اولیه فسفر بود. همچنین، افزایش در مقادیر فسفر جذب شده به دنبال افزایش غلظت اولیه فسفر در آزمایش هر دو نوع محلول زمینه خصوصاً در محلول حاوی کلسیم کلرید در شکل ۴ قابل مشاهده است.

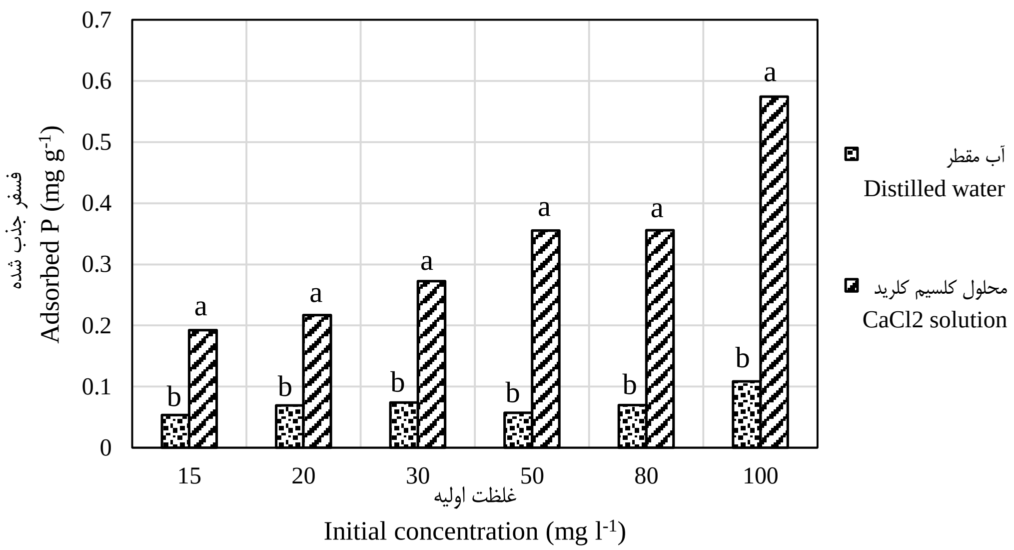



**شکل ۳- اثر سطوح مختلف pH بر درصد جذب فسفر در نمونه‌ی خاک مورد مطالعه (محلول زمینه: کلسیم کلرید ۰/۰۱ مولار؛ غلظت فسفر: ۲۰ میلی‌گرم در لیتر؛ pH ها: ۲/۵، ۳/۵، ۵/۳۶، ۷/۵، ۹/۵، ۱۱/۵؛ دما: ۲۵ درجه سانتی‌گراد؛ نسبت خاک به محلول: ۱ به ۲۵)**

**Figure 3- Effect of different levels of pH on P adsorption percentage in the studied soil sample (background solution: 0.01 M $CaCl_2$; P concentration: 20 mg $l^{-1}$; pHs: 2.5, 3.5, 5.36, 7.5, 9.5, 11.5; temperature: 25°C; soil/solution ratio: 1/25)**

حروف متفاوت معنی‌داری و حروف مشابه عدم معنی‌داری در سطح ۱ درصد را نشان می‌دهند

Different letters and similar letters indicate significant and non- significant at 1% level




**شکل ۴- مقایسه‌ی میانگین مقادیر فسفر جذب شده در دو نوع محلول زمینه و غلظت‌های اولیه‌ی مختلف (محلول‌های زمینه: آب مقطر و کلسیم کلرید ۰/۰۱ مولار؛ غلظت‌های فسفر: ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۵۰، ۸۰، ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر؛ pH: ۵/۳۶؛ دما: ۲۵ درجه سانتی‌گراد؛ نسبت خاک به محلول: ۱ به ۲۵)**

**Figure 4- Comparison of the average values of P adsorbed in two types of background solution and different initial concentrations (background solutions: distilled water and 0.01 M $CaCl_2$; P concentrations: 15, 20, 30, 50, 80, 100 mg $l^{-1}$; pH: 5.36; temperature: 25°C; soil/solution ratio: 1/25)**

حروف متفاوت معنی‌داری در سطح ۱ و ۵ درصد را نشان می‌دهند

Different letters indicate significant at 1 and 5% levels

نتایج مربوط به ضرایب جذب و برآورد دقت معادلات حاصل از انطباق دو ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ بر داده‌های جذب فسفر در جدول ۳ ارائه شده و چگونگی همبستگی داده‌های آزمایشگاهی با معادلات مورد بررسی در شکل ۵ آورده شده است. بر اساس نتایج، همبستگی نسبتاً بالایی بین معادلات مورد بررسی و داده‌های آزمایشگاهی جذب خصوصاً در شرایط استفاده از محلول کلسیم کلرید ۰/۰۱ مولار به عنوان محلول الکترولیت زمینه وجود داشت. همچنین، در هر دو نوع محلول زمینه مورد بررسی، ضرایب تعیین بالاتر مربوط به معادله فروندلیچ بودند. استفاده از محلول کلسیم کلرید ۰/۰۱ مولار به عنوان محلول زمینه منجر به افزایش چشمگیری در مقدار جذب فسفر به خاک شد و مقدار $q_m$ در این شرایط حدود ۷/۵ برابر مقدار آن در شرایط استفاده از آب مقطر تخمین زده شد. ضریب $k_l$ که ثابت مرتبط با انرژی پیوند بوده و تمایل خاک به جذب فسفر را نشان می‌دهد، در شرایط استفاده از محلول زمینه کلسیم کلرید مقدار کمتری را به خود اختصاص داده است. مقایسه دو ضریب معادله لانگموير در شرایط انجام آزمایش با دو نوع محلول زمینه مختلف نشان می‌دهد که تعداد مکان‌های جذب فسفر در حضور کلسیم کلرید در محلول زمینه بیش‌تر و تمایل به جذب فسفر کمتر بوده است. از این رو، همانطور که شکل ۵ نیز مشاهده می‌شود، ظرفیت جذب در این شرایط در مقایسه با شرایط عدم حضور کلسیم کلرید بیش‌تر بوده؛ ولی سطوح جاذب با فسفر اشباع نشده و افزایش محسوسی در مقدار جذب فسفر حتی در غلظت‌های بالای فسفر اولیه قابل ملاحظه است. این در حالی است که به نظر می رسد در آزمایشی که با آب مقطر صورت گرفته، تعداد مکان‌های جذب در سطح ذرات خاک کمتر ولی تمایل به جذب فسفر بیش‌تر بوده است. به این صورت که در غلظت‌های پایین‌تر فسفر اولیه، مکان های جذب با فسفر اشباع شده و پس از آن به دنبال افزایش غلظت فسفر، روند افزایشی در جذب مشاهده نشده است. ضرایب $k_f$ و n در معادله فروندلیچ نیز که به ترتیب نشان دهنده جذب سطحی (ظرفیت جذب) و انرژی جذب فسفات هستند، در محلول زمینه کلسیم کلرید با مقادیر بالاتری مشاهده شده‌اند. به طور کلی، نتایج مطالعات نشان داده است که $Ca^{2+}$ اثر دفع الکتروستاتیک بین فسفات و سطح خاک را کاهش داده و پیوندهای کاتیونی ایجاد شده به وسیله کلسیم بین آنیون‌های فسفات و مکان‌های جذب با بار منفی بر روی سطوح خاک عامل افزایش جذب فسفر در شرایط استفاده از محلول $CaCl_2$ می‌باشد (Bala *et al.*, 2000; Barrow *et al.*, 1980; Muwamba *et al.*, 2019). در پژوهشی دیگر نیز افزایش جذب از طریق تشکیل پیوند کلسیم بین گروه فسفر در گلیفوسات ($C_3H_8NO_5P$) و سطح خاک با بار منفی گزارش شده است (Ololade *et al.*, 2019). روند مشابهی در رابطه با k+ برای جذب فسفر در برخی دیگر از مطالعات جذب مشاهده شده و افزایش جذب

فسفر به دنبال افزایش غلظت محلول الکترولیت زمینه گزارش شده است (Gimsing and Borggaard, 2001; Pardo *et al.*, 1992). به نظر می رسد که پایین بودن مقدار جذب فسفر در آب مقطر به این دلیل است که غلظت کاتیون‌ها و قدرت یونی در این شرایط در مقایسه با محلول الکترولیت به مقدار قابل توجهی کمتر است (Muwamba *et al.*, 2019). در مطالعات دیگر نیز بر تأثیر قوی محلول زمینه الکترولیت KCl و $CaCl_2$ بر جذب فسفات تأکید شده است (Beji *et al.*, 2017; Biswas *et al.*, 1999).

## اثر دما بر جذب فسفر و پارامترهای ترمودینامیک جذب

نتایج مربوط به مقادیر پارامترهای جذب در ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ و ضرایب تعیین ($r^2$) و خطای معیار برآورد (s) برای سه دمای مورد بررسی در جدول ۴ آورده شده است. ضرایب تعیین برای هر سه دمای مورد بررسی در هر دو معادله دارای مقادیر بالایی بود و همگی در سطح ۱ درصد معنی دار بودند. با این حال به نظر می رسد که معادله فروندلیچ با ضرایب تعیین بالای ۰/۹ در توصیف جذب تعادلی فسفر در دماهای مختلف موفق تر عمل کرده است. بررسی و مقایسه مقادیر مربوط به $q_m$ در دماهای مختلف نشان داد که با افزایش دما از ۱۲ به ۲۵ درجه سانتی گراد و از ۲۵ به ۳۸ درجه سانتی‌گراد، حداکثر ظرفیت جذب فسفر به ترتیب ۱/۳ و ۲/۱ برابر شد. مطابقت ایزوترم های لانگمویر و فروندلیچ با داده های آزمایشگاهی جذب در دماهای مورد مطالعه در شکل ۶ نشان داده شده است.

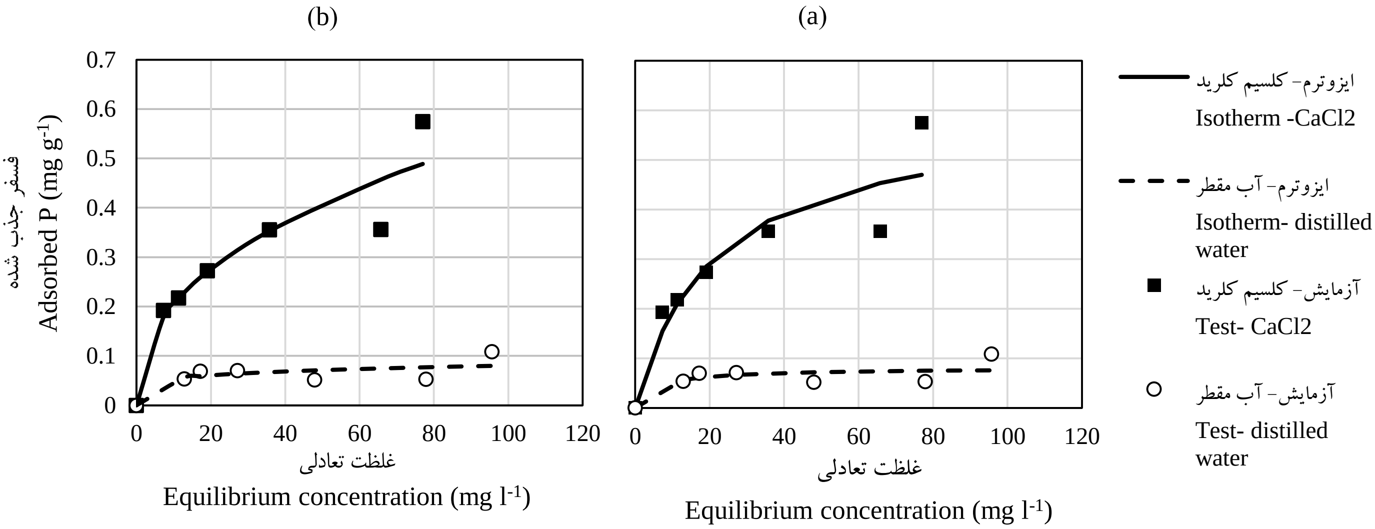
**جدول ۳- ضرایب ثابت معادلات جذب لانگمویر و فروندلیچ در دو نوع محلول زمینه**

**Table 3- Constant coefficients of Langmuir and Freundlich isotherms in two types of background solution**

| محلول زمینه Background solution | لانگمویر (Langmuir) $q_m$ | $k_l$ | $r^2$ | s | فروندلیچ (Freundlich) $k_f$ | n | $r^2$ | s |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| آب مقطر Distilled water | 0.080 | 0.184 | 0.672* | 0.020 | 0.036 | 0.176 | 0.694* | 0.020 |
| کلسیم کلرید ۰/۰۱ مولار 0.01M $CaCl_2$ | 0.597 | 0.048 | 0.881** | 0.067 | 0.077 | 0.425 | 0.906** | 0.060 |

*، **: به ترتیب نشان‌دهنده‌ی معنی‌داری در سطح احتمال ۵ درصد و ۱ درصد

*, **: indicate significant at 5% and 1% probability levels, respectively




**شکل ۵- برازش معادلات لانگمویر (a) و فروندلیچ (b) بر دادهای آزمایشگاهی در شرایط کاربرد دو نوع محلول زمینه (محلول‌های زمینه: آب مقطر و کلسیم کلرید ۰/۰۱ مولار؛ غلظت‌های فسفر:۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۵۰، ۸۰، ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر؛ pH: ۵/۳۶؛ دما: ۲۵ درجه سانتی‌گراد؛ نسبت خاک به محلول: ۱ به ۲۵)**

**Figure 5- Fitting the Langmuir (a) and Freundlich (b) isotherms to experimental data in terms of application of two types of background solution (background solutions: distilled water and 0.01 M $CaCl_2$; P concentrations: 0, 15, 20, 30, 50, 80, 100 mg $l^{-1}$; pH: 5.36; temperature: 25°C; soil/solution ratio: 1/25)**

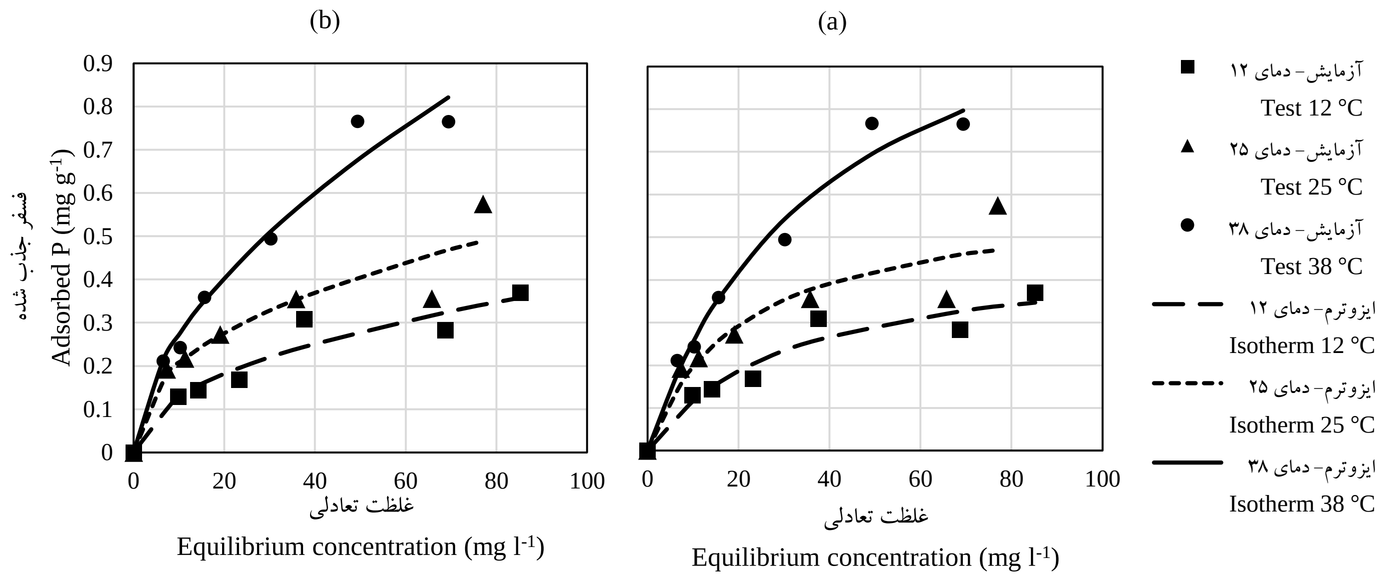
**جدول ۴- پارامترهای ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ برای جذب فسفر در سه دمای مورد مطالعه**

**Table 4- The parameters of Freundlich and Langmuir isotherms for adsorption of P in three studied temperatures**

| دما | لانگمویر (Langmuir) | | | | فروندلیچ (Freundlich) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Temperature (°C) | $q_m$ | $k_l$ | $r^2$ | s | $k_f$ | n | $r^2$ | s |
| 12 | 0.472 | 0.033 | 0.935** | 0.035 | 0.045 | 0.468 | 0.930** | 0.037 |
| 25 | 0.597 | 0.048 | 0.881** | 0.067 | 0.077 | 0.425 | 0.906** | 0.060 |
| 38 | 1.245 | 0.026 | 0.980** | 0.044 | 0.073 | 0.571 | 0.974** | 0.051 |

**: نشان‌دهنده‌ی معنی‌داری در سطح احتمال ۱ درصد

**: indicates significant at 1% probability level




**شکل ۶- برازش معادلات لانگمویر (a) و فروندلیچ (b) بر داده‌های آزمایشگاهی در دماهای مختلف (محلول زمینه: کلسیم کلرید ۰/۰۱ مولار؛ غلظت‌های فسفر:۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۵۰، ۸۰، ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر؛ pH: ۵/۳۶؛ دماها: ۱۲، ۲۵، ۳۸ درجه سانتی‌گراد؛ نسبت خاک به محلول: ۱ به ۲۵)**

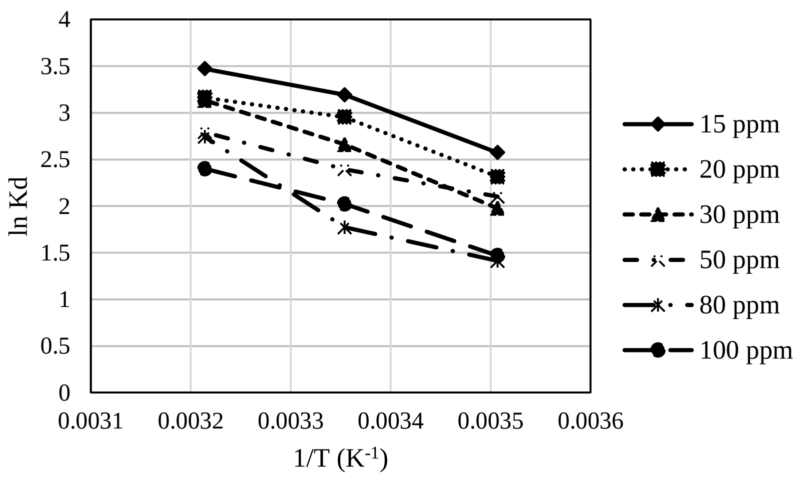
**Figure 6- Fitting the Langmuir (a) and Freundlich (b) isotherms to experimental data in different temperatures (background solution: 0.01 M $CaCl_2$; P concentrations: 0, 15, 20, 30, 50, 80, 100 mg $l^{-1}$; pH: 5.36; temperatures: 12, 25, 38°C; soil/solution ratio: 1/25)**

نتایج تجزیه واریانس مقادیر جذب فسفر تحت تأثیر تیمارهای دما و غلظت اولیه بیانگر معنی‌دار بودن اثر دما، غلظت اولیه و همینطور اثر متقابل دو عامل بر مقدار جذب فسفر در سطح ۱ درصد بود. همانطور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، افزایش در غلظت اولیه فسفر محلول، افزایش در مقدار جذب فسفر را در هریک از دماهای مورد مطالعه به دنبال داشت. این در حالی است که شیب تغییرات صورت گرفته در مقدار جذب فسفر برای غلظت‌های پایین‌تر فسفر محلول در مقایسه با غلظت‌های بالاتر بیش‌تر بود. در خاک‌هایی با این شکل منحنی جذب، در غلظت پایین فسفر تعادلی پیوستگی قوی بین فسفر و سطوح ذرات خاک ایجاد می‌شود؛ ولی با افزایش غلظت فسفر محلول و به دنبال کاهش سطوح جاذب، جذب فسفر کاهش یافته و در نهایت تثبیت می‌شود (Sparks, 2003). همچنین، تجزیه واریانس و مقایسه میانگین مقادیر فسفر جذب شده در سه دمای مختلف برای هریک از غلظت‌های مورد مطالعه، بیانگر متفاوت بودن اثر دما بر مقدار جذب فسفر در غلظت‌های مختلف بود. مطابق با این نتایج، در غلظت‌های اولیه ۵۰ و ۸۰ میلی‌گرم در لیتر فسفر محلول، اثر دما بر جذب فسفر در خاک بی معنی و در سایر غلظت‌های اولیه مورد بررسی در سطح ۵ درصد معنی دار بود. همچنین بر اساس شکل ۶، در تمامی غلظت‌های مورد مطالعه، افزایش دما منجر به افزایش در مقدار جذب گردید. این در حالی است که درصد افزایش در مقدار جذب فسفر به ازای یک افزایش دمای مشخص برای غلظت‌های اولیه مختلف یکسان نبوده است. به عنوان نمونه در دو غلظت اولیه پایین‌تر (۱۵ و ۲۰ میلی‌گرم در لیتر) افزایش دما از ۲۵ به ۳۸ درجه سانتی‌گراد به ترتیب افزایش حدود ۱۰ و ۱۲ درصدی را موجب گردید؛ در حالیکه در غلظت اولیه ۸۰ میلی‌گرم در لیتر به ازای همین تغییرات دما، جذب فسفر حدوداً دو برابر (افزایش ۱۱۵ درصدی) شد. بنابراین، با توجه به معنی‌دار بودن

اثر متقابل دما و غلظت اولیه، اینگونه به نظر می‌رسد که با افزایش غلظت اولیه فسفر اثر دما نیز بر روی مقدار جذب فسفر تشدید شده است. تغییر در درجه حرارت از طریق تأثیر بر قدرت تبادل یونی در محل تماس محلول و ذرات جاذب بر جذب و واجذب فسفر تأثیر می‌گذارد (Liu *et al.*, 2002). افزایش دما انرژی پیوند مورد نیاز برای جذب فسفر در خاک و همینطور تشکیل رسوب را افزایش می‌دهد. دمای بالا همچنین زمان لازم برای تشکیل ترکیبات کریستالی را کاهش می‌دهد (Reddy and DeLaune, 2008). نتایج مطالعه‌ای در این زمینه نشان داد که هر ۱۰ درجه سانتی‌گراد افزایش در دما به طور تقریبی ۱/۳ برابر افزایش در جذب فسفات را به دنبال داشته است (Zhang and Huang, 2011). در آزمایشی دیگر که روی جذب فسفر در رسوبات دریاچه‌های مختلف صورت گرفت، افزایش جذب فسفات به دنبال افزایش دما از ۱۰ به ۳۵ درجه سانتی‌گراد گزارش گردید (Jin *et al.*, 2005).

نمودار وانت هوف ($\ln K_d$) در برابر ($1/T$) برای غلظت‌های مختلف فسفر محلول در سه دمای مورد مطالعه در شکل ۷ نمایش داده شده است. نتایج مربوط به متغیرهای ترمودینامیکی جذب فسفر نیز در جدول ۵ آورده شده است.

مقادیر منفی $\Delta G°$ در دماها و غلظت‌های مختلف نشان دهنده ماهیت خود به خودی جذب فسفر به وسیله خاک مورد مطالعه است. همانطور که در جدول بالا مشاهده می‌شود، با افزایش دما مقادیر مربوط به تغییرات انرژی آزاد گیبس منفی‌تر می‌شود که به معنی تمایل بیش‌تر خاک به جذب فسفات است. به همین ترتیب مقایسه مقادیر این پارامتر در غلظت‌های مختلف فسفر محلول بیانگر کاهش تمایل جذب فسفات به وسیله ذرات خاک در غلظت های بالاتر فسفر است. همچنین، مثبت بودن مقادیر مربوط به تغییرات آنتالپی واکنش نشان‌دهنده گرماگیر بودن فرآیند جذب و مقادیر مثبت تغییرات آنتروپی نشان‌دهنده افزایش بی نظمی سیستم در حد فاصل ماده جاذب و محلول در طی فرآیند جذب است. نتایج برخی مطالعات دیگر نیز در این زمینه حاکی از گرماگیر و خود به خودی بودن فرآیند جذب فسفر به سطوح جاذب بوده است (Karunanithi *et al.*, 2017; Liu and Hu, 2019).




شکل ۷- نمودار وانت هوف برای جذب فسفر به خاک مورد مطالعه

**Figure 7- Van't Hoff plot for P adsorption onto studied soil**

جدول ۵- پارامترهای ترمودینامیکی جذب فسفر در خاک مورد بررسی

**Table 5- Thermodynamic parameters of P adsorption in studied soil**

| غلظت فسفر P concentration ($mg\ l^{-1}$) | انرژی آزاد گیبس $\Delta G°$ ($kJ\ mol^{-1}$) 285 K | 298 K | 311 K | آنتالپی $\Delta H°$ ($kJ\ mol^{-1}$) | آنتروپی $\Delta S°$ ($J\ mol^{-1}\ k^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| 15 | -6.196 | -7.646 | -9.096 | 25.588 | 111.524 |
| 20 | -5.618 | -6.980 | -8.343 | 24.252 | 104.806 |
| 30 | -4.728 | -6.444 | -8.160 | 32.895 | 132.010 |
| 50 | -4.916 | -6.034 | -7.152 | 19.589 | 85.983 |
| 80 | -3.073 | -4.922 | -6.771 | 37.464 | 142.236 |
| 100 | -3.517 | -4.886 | -6.254 | 26.483 | 105.264 |

علیرغم گرماگیر بودن واکنش جذب فسفات بر روی بیش تر جاذب ها از جمله اکسیدهای آهن و آلومینیوم، در پژوهشی گرما زا بودن واکنش جذب فسفات بر روی کانی دولومیت گزارش شد (Yuan *et al*., 2015).

## نتیجه‌گیری

نتایج بدست آمده از ارزیابی فرآیند جذب و چگونگی تأثیر پذیری جذب از پارامترهای محیطی مختلف می تواند در مدیریت بهینه کوددهی فسفر در خاک منطقه مورد مطالعه نقش بسزایی داشته باشد. در این پژوهش، معادله الوویچ بیش ترین مطابقت را با داده های سینتیک جذب فسفر در نمونه خاک مورد نظر داشت. فرآیند گرماگیر جذب تا زمان رسیدن به تعادل شامل دو مرحله سریع و کند بود و بیش ترین سرعت فرآیند جذب در ۸ ساعت ابتدای تماس خاک با محلول حاوی فسفر اتفاق افتاد. همچنین، افزایش معنی دار در جذب فسفات به ذرات خاک به دنبال افزایش pH و دما، کاهش شوری و همینطور حضور کلسیم کلرید در محلول زمینه حاوی فسفر مشاهده شد. با توجه به اینکه درصد بالایی از فسفر اضافه شده به خاک در مدت زمان نسبتاً کوتاهی جذب ذرات خاک می‌شود؛ لازم است هرگونه عملیات در راستای کاهش جذب فسفر و افزایش قابلیت دسترسی آن برای گیاه مانند افزودن گوگرد، سولفات آلومینیوم، کودهای نیترات آمونیوم و ترکیبات آلی، پیش از اضافه شدن کودهای فسفر صورت گیرد. همچنین، توصیه می شود که زمان مصرف کودهای فسفر تا حد امکان به بازه زمانی نیاز گیاه به فسفر و جذب آن توسط ریشه (مراحل اولیه رشد گیاه) نزدیک باشد؛ تا از این طریق بازدهی مصرف کود افزایش یافته و میزان هدر رفت و تثبیت آن در پروفیل خاک کاهش یابد.

## منابع


1. Bai J., Ye X., Jia J., Zhang G., Zhao Q., Cui B., and Liu X. 2017. Phosphorous sorption- desorption and effects of temperature, pH and salinity on phosphorous sorption in marsh soils from coastal wetlands with different flooding conditions. Chemosphere 188: 677-688. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.08.117.
2. Bala P., Bhardwaj S.S. and Sidhij P.S. 2000. Effect of electrolyte pH on phosphate adsorption by soils. Asian Journal of Chemistry 12(2): 394-398.
3. Barrow N.J., Bowden J.W., Posner A.M. and Quirk J.P. 1980. Describing the effects of electrolyte on adsorption of phosphate by a variable charge surface. Australian Journal of Soil Research 18(4): 395-404. https://doi.org/10.1071/sr9800395.
4. Beji R., Hamdi W., Kesraoui A., and Seffen M. 2017. Effects of salts on phosphorus adsorption in alkalize Tunisian soil. Euro-Mediterr J Environ Integr 2(1): 1-9. https://doi.org/10.1007/s41207-016-0012-7.
5. Biswas A.K., Tomar K.P., and Barman K.K. 1999. Effect of pH and electrolyte on phosphate adsorption by some vertisols. Journal of the Indian Society of Soil Science 47(1): 40-45.
6. Bruland G.L., and DeMent G. 2009. Phosphorus sorption dynamics of Hawaii’s coastal wetlands. Estuaries Coasts 32(5): 844-854. https://doi.org/10.1007/s12237-009-9201-9.
7. Cerozi B.S., and Fitzsimmos K.M. 2016. The effect of pH on phosphorus availability and speciation in an aquaponics nutrient solution. Bioresource Technology 219: 778-781. https://doi.org/ 10.1016/j.biortech.2016.08.079.
8. Cheung K.C., and Venkitachalam T.H. 2006. Kinetic studies on phosphorus sorption by selected soil amendments for septic tank effluent renovation. Environmental Geochemistry and Health 28(1-2): 121-131. https://doi.org/10.1007/s10653-005-9021-1.
9. Fink J.R., Inda A.V., Bavaresco J., Barron V., Torrent J., and Bayer C. 2016. Adsorption and desorption phosphorus in subtropical soils as affected by management system and mineralogy. Soil and Tillage Research 155: 62-68. https://doi.org/10.1016/j.still.2015.07.017.
10. Gee G.W., and Bauder J.W. 1986. Particle-size analysis. p. 383-411. In methods of soil analysis. Part 1. Physical and mineralogical methods. 2nd ed. Soil Science Society of America Journal. https://doi.org/10.2136/sssabookser5.1.2ed.c15.
11. Gimsing A.L., and Borggaard O.K. 2001. Effect of KCl and $CaCl_2$ as background electrolytes on the competitive adsorption of glyphosate and phosphate on goethite. Clays and Clay Minerals 49(3): 270-275. https://doi.org/10.1346/CCMN.2001.0490310.
12. Hamdi W., Pelster D., and Seffen M. 2014. Phosphorus sorption kinetics in different types of alkaline soils. Archives of Agronomy and Soil Science 60(4): 577-586. https://doi.org/10.1080/03650340.2013.830287.
13. Hou L.J., Liu M., Jiang H.Y., Xu S.Y., Ou D.N., Liu Q.M., and Zhang B.L. 2003. Ammonium adsorption by tidal flat surface sediments from the Yangtze estuary. Environmental Geology 45: 72-78. https://doi.org/10.1007/s00254-003-0858-2.
14. Huang S., Huang H., and Zhu H. 2016. Effects of the addition of iron and aluminum salt on phosphorus adsorption

in wetland sediment. Environmental Science and Pollution Research 23(10): 10022-10027. https://doi.org/10.1007/s11356-016-6188-1.

15. Illés E., and Tombácz E. 2006. The effect of humic acid adsorption on pH-dependent surface charging and aggregation of magnetite nanoparticles. Journal of Colloid and Interface Science 295(1): 115-123. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.08.003.
16. Jin X., Wang S., Pan Y., Zhao H., and Zhou X. 2005. The adsorption of phosphate on different trophic lake sediments. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 254: 241-248. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.11.016.
17. Karunanithi R., Ok. Y.S., Dharmarajan R., Ahmad M., Seshadri B., Bolan N., and Naidu R. 2017. Sorption, kinetics and thermodynamics of phosphate sorption onto soybean stover derived biochar. Environmental Technology and Innovation 8: 113-125. https://doi.org/10.1016/j.eti.2017.06.002.
18. Li M., Liu J., Xu Y., and Qian G. 2015. Phosphate adsorption on metal oxides and metal hydroxides: a comparative review. Environment Review 24: 319-332. https://doi.org/10.1139/er-2015-0080.
19. Lindsay W.L., and Norvvell W.A. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganes and copper. Soil Science Society of America Journal 42(3): 421-428. https://doi.org/10.2136/sssaj1978.03615995004200030009x.
20. Liu Y., and Hu. X. 2019. Kinetics and thermodynamics of efficient phosphorus removal by a composite fiber. Applied Sciences 9(11). https://doi.org/10.3390/app9112220.
21. Liu M., Hou L., Xu S., Ou D., Yang Y., Zhang B., and Liu Q. 2002. Adsorption of phosphate on tidal flat surface sediments from the Yangtze Estuary. Environmental Geology 42(6): 657-665. https://doi.org/10.1007/s00254-002-0574-3.
22. Loeppert R.H., and Suarez D.L. 1996. Carbonate and Gypsum. Chapter 15. U.S. Department of Agricultural Research Service, Lincoln, Nebraska. https://doi.org/10.2136/sssabookser5.3.c15.
23. Lopez-Luna J., Ramirez-Montes L.E., Martinez-Vargas S., Martinez A.I., Mijangos-Recardez O.F., Gonzalez-Chavez M.A., Carrillo-Gonzalez R., Solis-Dominguez F.A., Cuevas-Diaz M.C., and Vazquez-Hipolito V. 2019. Linear and nonlinear kinetic and isotherm adsorption for arsenic removal by manganese ferrite nanoparticles. SN Applied Sciences 1: 950. https://doi.org/10.1007/s42452-019-0977-3.
24. Maguire R.O., Sims J.T., and Foy R.H. 2001. Long- term kinetics for phosphorus sorption- desorption by high phosphorus soils from Ireland and the Delmarva Peninsula, USA. Soil Science 166(8): 557-565. https://doi.org/10.1097/00010694-200108000-00007.
25. Mirzaghaderi G., Moradi M., and Fallah F. 2010. An introduction to statistics and probability. Publications of Kurdistan University, Iran. (In Persian)
26. Moazed H., Hoseini Y., Naseri A.A., and Abbasi F. 2010. Determining phosphorus adsorption isotherm in soil and its relation to soil characteristics. International Journal of Soil Science 5(3): 131-139. https://doi.org/10.3923/ijss.2010.131.139.
27. Murphy J., and Riley JP.A. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. Analytica Chimica Acta 27: 31-36. https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)88444-5.
28. Muwamba A., Morgan K.T., and Nkedi-Kizza P. 2019. Sorption of Phosphorus from fertilizer mixture. IntechOpen. University of Florida, Gainesville, Florida, USA. https://doi.org/10.5772/intechopen.80420.
29. Ngatia L.W., Grace III J.M., Moriasi D., Bolques A., Osei G.K., and Taylor R.W. 2019. Biochar Phosphorous sorption- desorption: potential phosphorous eutrophication mitigation. An Imperative Amendment for Soil and the Environment. College of agriculture and food science. Florida University, USA. https://doi.org/10.5772/intechopen.82092.
30. Ololade O.O., Aiyesanmi A.F., Okoronkwo A.E., Ololade I.A., and Adanigbo P. 2019. Influence of electrolyte composition and pH on glyphosate sorption by cow-dung amended soil. Journal of Environmental Science and Health 54(9): 758-769. https://doi.org/10.1080/03601234.2019.1631100.
31. Pardo M.T., Guadalix M.E., and Garcia-Gonzalez M.T. 1992. Effect of pH and background electrolyte on P sorption by variable charge soils. Geoderma 54(1-4): 275-284. https://doi.org/10.1016/0016-7061(92)90109-K.
32. Pierzynski G.M. 2000. Methods of phosphorus analysis for soils, sediments, residuals and waters. A publication of SERA-IEG 17. Kansas State University, Manhattan.
33. Reddy K.R., and DeLaune R.D. 2008. Biogeochemistry of wetlands: science and applications. CRC Press LLC. Boca ration, Florida. https://doi.org/10.1201/9780203491454.
34. Regan K.B., and Andersen D.S. 2013. Kinetics of phosphorus sorption in vegetative treatment area soils. Agricultural and biosystems engineering. Conference proceedings and presentations, 21-24 Jul. 2013. Kansas City, Missouri. https://doi.org/10.13031/aim.20131608507.
35. Rhoades J.D. 1996. Salinity: Electrical conductivity and total dissolved solids. Chapter 14. U.S. Salinity Laboratory, Riverside, California. **Error! Hyperlink reference not valid.**.
36. Safari Sinegani A.A., and Sedri S. 2011. Effects of sterilization and temperature on the decrease kinetic of phosphorus bioavailability in two different soil types. Journal of Soil Science and Plant Nutrition 11(2): 110-123. https://doi.org/10.4067/S0718-95162011000200010.

37. Santos H., Oliveira F., Salcedo I., Souza A., and Silva V. 2011. Kinetics of phosphorus sorption in soils in the state of Paraiba. Revista Brasileira de Ciencia do Solo 35(4): 1301-1310. https://doi.org/10.1590/S0100-06832011000400024.
38. Sarathi Guru P., and Dash S. 2012. Eggshell particles (ESP) as potential adsorbent for styryl pyridinium dyes- A kinetic and thermodynamic study .Journal of Dispersion Science and Technology 33: 1012-1020. https://doi.org/10.1080/01932691.2011.590750.
39. Sparks D.L. 2003. Environmental soil chemistry. Academic press, Amsterdam, The Netherland.
40. Sparks D.L. 1996. Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods, Madison, Wis., Soil Science Society of America: American Society of Agronomy. https://doi.org/10.2136/sssabookser5.3.
41. Thomas G.W. 1996. Soil pH and soil acidity. Chapter 16. University of Kentuchy, Lexington. https://doi.org/10.2136/sssabookser5.3.c16.
42. Tirado R., and Allsopp M. 2012. Phosphorus in agriculture- problems and solutions. Technical Report (review). Greenpeace research laboratories. Amsterdam, the Netherlands.
43. Walkley A., and Black I.A. 1934. An examination of the degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. Soil Science 37(1): 29-38. https://doi.org/10.1097/00010694-193401000-00003.
44. Wolde Z., and Haile W. 2015. Phosphorus sorption isotherms and external phosphorus requirements of some soils of southern Ethiopia. African Crop Science Journal 23(2): 89-99. https://doi.org/10.4314/ACSJ.V2312.
45. Yuan X., Xia W., An J., Yin J., Zhu X., and Yang W. 2015. Kinetic and thermodynamic studies on the phosphate adsorption removal by dolomite mineral. Journal of Chemistry 1-8. https://doi.org/10.1155/2015/853105.
46. Zafar M., Tiecher T., Castro Lima J., Schaefer G.L., Santanna M.A., and Santos D.R. 2016. Phosphorus seasonal sorption- desorption kinetics in suspended sediment in response to land use and management in the Guapore catchment, southern Brazil. Environmental Monitoring and Assessment 188(643). https://doi.org/10.1007/s10661-016-5650-3.
47. Zhang L., Loaiciga H.A., Xu M., Du C., and Du Y. 2015. Kinetics and mechanisms of phosphorus adsorption in soils from diverse ecological zones in the source area of a drinking-water reservoir. International Journal Environment Research 12: 14312-14326. https://doi.org/10.3390/ijerph121114312.
48. Zhang J.Z., and Huang X.L. 2011. Effect of temperature and salinity on phosphate sorption on marine sediments. Environmental Science and Technology 45(16): 6831-6837. https://doi.org/10.1021/es200867p.